

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日
Date of Application:

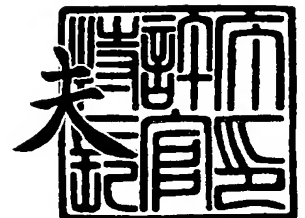
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 3]

出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290682601

【提出日】 平成14年12月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 加藤 篤

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 加川 純司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 村上 弘之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 小池 扶美子

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062199

【住所又は居所】 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル 志賀内外
国特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 富士弥

【電話番号】 03-3545-2251

【選任した代理人】

【識別番号】 100096459

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 剛

【選任した代理人】

【識別番号】 100086232

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 博通

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010607

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806846

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に第一磁性層、第二磁性層の順に塗布してなる重層の磁気記録層を有してなる磁気記録媒体であって、前記第一磁性層は平均粒径 8 0 n m 以下のカーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有し、前記第二磁性層は平均粒径 2 0 0 n m ~ 4 0 0 n m の M T カーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記第一磁性層厚を t_1 、第二磁性層厚を t_2 、研磨剤の粒子径を r とした場合、

$$t_1 \leq t_2 \quad \text{であるとき}$$

$$0.5 \times t_2 \leq r \leq t_2$$

であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記第二磁性層厚 t_2 が $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アナログ信号とデジタル信号の両方を記録することができる磁気記録媒体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年のテレビ放送などでは、デジタル放送やデータ放送が身近になっており、オーディオ・ビデオ向けの磁気記録媒体は、デジタル化に対応した商品が主流となりつつある。

【0 0 0 3】

アナログからデジタルへの移行期である現在、過去に記録したアナログの記録と新しいデジタル記録を同じ V T R やドライブなどを用いて、共に再生及び編集することができれば、使い勝手の良いものとなることから、マルチに使用できる

VTRやドライブなどのセットも登場してきている。

【0004】

近年の放送局用・業務用VTRやデータ用ドライブなどでは、デジタル信号の他に、時間信号であるタイムコードや、アナログオーディオの信号も同時に記録するフォーマットが主流である。

【0005】

【特許文献1】 特開平7-201031号公報

【0006】

【特許文献2】 特開平7-192251号公報

【0007】

【特許文献3】 特開平7-235044号公報。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このデジタルの信号とアナログオーディオなどの信号では、周波数や記録される深さの違いから、それぞれの特性を同時に満足することが困難であり、現在でも数多くの検討がなされている。

【0009】

例えば、デジタル記録に合う短波長に対応した微粒子の磁性粉からなる磁性塗料を、アナログ記録として使用される深さである2～5 μ mの厚さに塗布する手法がある。

【0010】

しかしながら、この方法では、磁性層の厚さが厚いために電磁変換特性における出力が低下するなどの自己減磁による厚み損失の問題がある。

【0011】

この問題を解決する手法として、非磁性支持体の表面に非磁性の厚い層を設けて下層とし、この非磁性層上に磁性層を形成してこれを上層とし、磁性層を薄層とすることによって、厚み減磁を減らして高出力を達成する技術が一般的であるが、この方法では、下層が非磁性であることから、アナログ信号には不利なものとなる。

【0012】

この方法に対して、下層をアナログ記録に対応した磁性層とし、さらにその上にデジタル記録に適した磁性層を塗布することで、両者を満足できるMagn-Magの手法がある。この磁性層の多層化技術では、記録周波数が1kHz程度と長いアナログオーディオ信号は、磁気記録媒体の深さ方向で2～3μmのところに記録され、これに対して、より短波長のビデオ信号を記録するために使用されるような数MHz～数十MHz帯の記録は、磁気記録媒体表層の0.3μm以内に記録される特性を生かした設計をするのが特徴である。

【0013】

即ち、上層には記録周波数が短波長であることから、微粒子の磁性粉末を使用し、下層には、長波長域でも出力が取れる磁気特性を有する磁性粉を使用して、二層に重ねるといった手法である。

【0014】

従来、このMagn-Magは各種検討されており、VHSなどでのオーディオ信号の上にビデオ信号をオーバーライトするようなフォーマットで多く検討されてきたが、上述したような自己減磁の問題などから、実用化にあたっては、上下層で組み合わされる磁性体のサイズや磁気特性、並びに各層の厚み構成などの制約が厳しいものとなっている。

【0015】

また、磁性層を複数有する塗布型の磁気記録媒体では、重ね合わせる層の塗料の組み合わせにより、剥離しやすくなることで耐久性の悪化を招くことや、表層の磁性層表面の粗度によりビデオ出力、C/Nが大きく変化するため、これらを解決するため、例えば、下層磁性層に三級アミン系ポリウレタン樹脂を使用する方法（特許文献1参照）や、上層磁性層にポリアセタール樹脂を使用する方法（特許文献2参照）などが開示されており、これまでもその方法の検討が多く行われてきた。また、同様に添加剤として、特定範囲の平均粒子径等を有するカーボンブラックを使用することで、耐久性、走行性を向上させる方法（特許文献3参照）が開示されている。

【0016】

しかしながら、先述の放送局向けの V T R などでは、従来のアナログ方式とデジタル方式の両フォーマットに互換性を持たせるため、回転ドラム上にヘッドが 2 0 個～5 0 個といった多数のヘッドが搭載され、また、N T S C 方式、P A L 方式などによりヘッドとの相対速度の異なる V T R も存在することなどから、磁気テープの耐久性に対する要求がますます厳しいものになってきている。

【0 0 1 7】

本発明の目標とするところは、アナログとデジタルの双方に対応する磁気記録媒体を得るための技術を確立することであり、従来ならびに現在でも数多く検討されている、上層が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の薄層磁性層で下層は非磁性層といった塗膜構成とは異なり、上下層ともに磁性層で上層 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の厚み構成を持つ磁気記録媒体における耐久性・電磁変換特性を向上させるための技術である。

【0 0 1 8】

以上のように、本発明の目的は、放送局用・業務用 V T R などのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができ、かつ耐久性と電磁変換特性の向上を図ることができる磁気記録媒体を提供することにある。

【0 0 1 9】

【課題を解決するための手段】

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、磁性粉からなる第一磁性層及び第二磁性層がこの順に塗布形成されており、第一、第二磁性層の両層に特定のカーボンブラックならびに研磨剤を含有することで、電磁変換特性と耐久性を向上させるものである。

【0 0 2 0】

すなわち、非磁性支持体上に第一磁性層、第二磁性層の順に塗布してなる重層の磁気記録層を有してなる磁気記録媒体であって、前記第一磁性層は平均粒径 80 nm 以下のカーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有し、前記第二磁性層は平均粒径 $200 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の M T カーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有することを特徴としている。

【0 0 2 1】

また前記第一磁性層厚を t_1 、第二磁性層厚を t_2 、研磨剤の粒子径を r とし

た場合、

$$t_1 \leq t_2 \quad \text{であるとき}$$

$$0.5 \times t_2 \leq r \leq t_2$$

であることを特徴としている。

【0022】

また前記第二磁性層厚 t_2 が $0.2 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴としている。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。図1の、本発明に基づく磁気記録媒体の概略断面図に示すように、本発明に基づく磁気記録媒体1は、非磁性支持体2上に、磁性粉からなる第一磁性層3a（以下、下層磁性層と称することもある）及び第二磁性層3b（以下、上層磁性層と称することもある）がこの順に塗布形成されている。また、磁性層の反対面に非磁性のバックコート層4を有しても構わない。

【0024】

本発明によれば、磁気ヘッドと直接摺動する上層には、多数回走行で生じる摩擦の上昇をおさえる効果のある比較的大粒径のカーボンブラックを含有し、下層にはVTRのメカ部に対する静電気によるハリツキを抑える効果の高い、小粒径のカーボンブラックを含有させることで、電磁変換特性の劣化を最小限におさえ、耐久性の向上を図ることかできる。

【0025】

また下層磁性層は、直接磁気ヘッドと摺動しないものの、テープ状に裁断した場合、その端面（エッジ部）がガイドロールなどと接することで、VTRの走行系に脱落粉を撒き散らすことがわかった。また、ヘリカルスキャン方式のVTRでは、特にスチル再生時に、テープエッジ部をヘッドが擦っていくことから、このエッジ部の端面からの粉落ちが大きく影響することがわかっている。このため、下層にも研磨力のあるモース硬度6以上の非磁性のフィラー成分を含有させることで、粉落ちを改善できる。

【 0 0 2 6 】

＜本発明に使用されるカーボンブラックについて＞

本発明に基づく磁気記録媒体に使用できるカーボンブラックとしては、上層は 2 0 0 n m ～ 4 0 0 n m (0 . 2 μ m ～ 0 . 4 μ m) といった大粒径のカーボンブラックを使用する。この粒子サイズは上層磁性層と同じもしくはそれ以下とすることが望ましいが、上層厚以上の粒子径のカーボンブラックを使用した場合であっても塗布・乾燥後、カレンダー処理などの鏡面処理時に下層に吸収される分を見込めるため、デジタル記録に必要な 0 . 2 μ m ～ 0 . 3 μ m 程度の上層厚であっても、0 . 3 μ m 程度のカーボンブラックを使用できる。この、上層に含有される大粒径カーボンブラックの添加量は、磁性粉重量比換算で 0 . 2 重量部 ～ 2 . 0 重量部が好ましく、より好ましくは、0 . 5 重量部 ～ 1 . 0 重量部である。大粒径カーボンブラックの添加量が多い場合、磁性層表面の突起が多くなりすぎ、走行性は良好となるものの、電磁変換特性（特にデジタル信号）の劣化が著しくなる。また、少ない場合、走行性が劣化し、低温・低湿度環境下の多数回走行時にハリツキなどのトラブルを発生しやすくなる。

【 0 0 2 7 】

このような上層に使用される大粒径のカーボンブラックとしては、ゴム用カーボンブラックとして、A S T M コードで N 8 0 0 ～ N 9 0 0 番台が一般的に使用でき、特に、M T カーボン (Medium Thermal / 中粒熱分解)、F T カーボン (Fine Thermal / 微粒熱分解) が使用できる。Sevacarb M T (コロンビアンカーボン社製、粒子径 3 5 0 n m)、Sevacarb M T - C I (コロンビアンカーボン社製、粒子径 3 0 0 n m) サーマルカーボンブラック N 9 9 0 (米国 Engineered Carbons Inc. 製、粒子径 2 5 0)、Cancarb M T (カナダ Cancarb 社製、平均粒径 2 8 0 n m) 等も使用できる。

【 0 0 2 8 】

次に下層磁性層に使用されるカーボンブラックは、D B P 吸油量が、3 0 ～ 1 5 0 m l / 1 0 0 g、好ましくは 5 0 ～ 1 5 0 m l / 1 0 0 g であり、且つ、平均粒子径が 5 ～ 8 0 n m、好ましくは 1 5 ～ 5 0 n m であり、さらに B E T 法による比表面積が、4 0 ～ 3 0 0 m² / g、好ましくは 1 0 0 ～ 2 5 0 m² / g であ

るものが効果的である。また、タップ密度は $0.1 \sim 1 \text{ g/cc}$ 、 pH は $2.0 \sim 10$ が好ましい。DBP吸油量がより多いカーボンブラックは、粘度が高くなり、分散性が著しく悪化する。少ない場合では、分散性が悪いため分散工程に時間がかかる。平均粒子径は、より小さいもの程分散時間がかかるが表面性が良く、大きくなる程表面性が悪くなる。このため、先述の範囲が好ましい。

【0029】

以上のような条件を満たすカーボンブラックとしては、例えば、コロンビアンカーボン社製の商品名ラーベン (RAVEN) 1250 (粒径 23 nm 、BET値 $135.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $58.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ラーベン1255 (粒径 23 nm 、BET値 $125.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $58.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ラーベン1020 (粒径 27 nm 、BET値 $95.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $60.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ラーベン1080 (粒径 28 nm 、BET値 $78.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $65.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ラーベン1035、ラーベン1040、ラーベン1060、ラーベン3300、ラーベン450、ラーベン780等、又は、コンダクテック (CONDUCTEX) 社製の商品名SC (粒径 20 nm 、BET値 $220.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $115.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$) でもよい。

【0030】

また、旭カーボン社製の商品名#80 (粒径 23 nm 、BET値 $117.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $113.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、三菱化成社製の商品名#22B (粒径 40 nm 、BET値 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $131.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、同#20B (粒径 40 nm 、BET値 $56.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $115.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ギャボット社製の商品名ブラックパールズ (BLACK PEARLS) L (粒径 24 nm 、BET値 $250.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $60.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ブラックパールズ800 (粒径 17.0 nm 、BET値 $240.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $75.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$)、ブラックパールズ1000、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ700、ブラックパールズ905等でもよい。

【0031】

ここで、上層磁性層には、大粒径カーボンの他に、先述の下層磁性層で使用されるカーボンを組み合わせて使用してもかまわない。

【0032】

＜本発明に使用される研磨剤について＞

本発明では研磨剤としては、モース硬度 6 以上の非磁性体微粉末が使用できる。例えば、 α 化率 90 % 以上の α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 α -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、2 硫化モリブデン、磁性酸化鉄の原料を脱水、アニール処理した針状 α 酸化鉄及び必要によりそれらをアルミ及び／又はシリカで表面処理したもの等が単独又は組み合わせて使用される。

【0033】

上層磁性層に使用される研磨剤の粒子サイズは、上層磁性層厚 t_2 の半分から t_2 相当の平均粒子径が好ましい。上層磁性層厚 t_2 は、デジタル記録の特性確保と、連続した磁性層表面を安定的に形成する上から、Wet-on-Wet 法では $0.05 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ が一般的であるが、本発明では t_2 が $0.2 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ の範囲が電磁変換特性と耐久性を両立する上でより効果的である。このため、上層磁性層に使用される研磨剤の平均粒子径は $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。上層磁性層厚以上の大きな研磨剤を使用することで、ヘッドウエア（ヘッド磨耗量）の増加や、電磁変換特性の悪化が懸念され、また、上層磁性層厚の半分以下の小粒径の研磨剤を使用した場合には、塗布・乾燥後のカレンダー処理などの鏡面化処理により表面に出てくる研磨剤の突起が小さすぎて、耐久性が悪化する。このとき、小粒径の研磨剤の添加量を増やす方法もあるが、この場合、磁性体の密度が下がることで、電磁変換特性も劣化することになる。

【0034】

下層磁性層に使用される研磨剤は、裁断後の端面（エッジ部）の耐久性を向上させるために添加され、その平均粒径は、上層磁性層と下層磁性層を合わせた磁性塗膜厚以下であることが望ましい。このため、本発明においては、 $0.2 \sim 3.$

0 μm より好ましくは0.2~0.5 μm の平均粒径の研磨剤が使用できる。

【0035】

以上、本発明で使用する研磨剤の他の特性としては、タップ密度は、通常、0.05~2 g/cc、好ましくは0.2~1.5 g/ccである。比表面積は、通常、1~200 m²/g、望ましくは5~100 m²/g、更に望ましくは7~80 m²/gである。結晶子サイズは、通常、0.01~2 μm 、好ましくは0.015~1.00、更に好ましくは0.015~0.50 μm の範囲である。DBPを用いた吸油量は、通常、5~100 ml/100 g、望ましくは10~80 ml/100 g、更に望ましくは20~60 ml/100 gである。比重は通常、1~12、好ましくは2~8である。形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでもよい。

【0036】

また、上記の非磁性粉末は必ずしも100%純粋である必要はなく、目的に応じて表面を他の化合物で処理してもよい。その際、純度は通常、70%以上であれば効果を減ずることにはならない。例えば、酸化チタンを用いる場合、表面をアルミナで処理することが一般的に用いられている。強熱減量は、20%以下であることが望ましい。

【0037】

本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、昭和電工社製の商品名UA5600、同UA5605、住友化学社製の商品名AKP-20、同AKP-30、同AKP-50、同HIT-50、同HIT-100、同ZA-G1、日本化学工業社製の商品名G5、同G7、同S-1、戸田工業社製の商品名TF-100、同TF-120、同TF-140、同DPN250BX、同DBN270BX、石原産業社製の商品名TTO-51B、同TTO-55A、同TTO-55B、同TTO-55C、同TTO-55S、同TTO-55D、同FT-1000、同FT-2000、同FTL-100、同FTL-200、同M-1、S-1、同SN-100、チタン工業社製の商品名ECT-52、同STT-4D、同STT-30D、同STT-30、同STT-65C、三菱マテリアル社製の商品名T-1、日本触媒社製の商品名NS-O、同NS-3Y、同NS-8Y

、テイカ社製の商品名MT-100S、同MT-100T、同MT-150W、同MT-500B、同MT-600B、同MT-100F、堺化学社製の商品名FINE X-25、同BF-1、同BF-10、同BF-20、同BF-1L、同BF-10P、同和鉱業社製の商品名DEFIC-Y、同DEFIC-R、チタン工業社製の商品名Y-LOPが挙げられる。

【0038】

これらの研磨剤の添加量は上層磁性層の場合、磁性粉重量比で4～10%、好ましくは5～8%であり、下層磁性層の場合は、同様に4～10%である。上層磁性層の研磨剤添加量が多い場合、ヘッドウェアの増大、電磁変換特性の悪化がみられ、少ない場合、耐久性が劣化する。下層磁性層の研磨剤量が多い場合、オーディオ関連の特性が悪化し、少ない場合には多数回走行でのエッジ部のダメージ発生などの問題がある。

【0039】

本発明で使用される強磁性粉末としては、 $\gamma\text{-FeO}_x$ ($x=1.33\sim1.5$)、Co変性ガンマ- FeO_x ($x=1.33\sim1.5$) FeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性合金、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライトなど公知の強磁性材料が使用できる。またこれらの強磁性粉末には所定の原子以外にAl, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ni, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, P, Mn, Zn, Co, Sr, Bなどの原子を含んでもかまわない。

【0040】

本発明においてより有用な磁性粉は強磁性の微粒子メタル粉であり、 $\sigma_s=100\text{Am}^2/\text{kg}$ から $200\text{Am}^2/\text{kg}$ 、BET法による比表面積45から $60\text{m}^2/\text{g}$ 、抗磁力 $100\text{kA}/\text{m}\sim200\text{kA}/\text{m}$ で顕著な効果がみられる。

【0041】

ここで、上層と下層にはそれぞれ異なる強磁性体微粉末を使用するのが好ましく、上層はビデオ信号に対応し、下層はオーディオ信号に対応した磁性粉を使用する。本発明に基づく磁気記録媒体に使用されるメタル粉の粒子サイズは、前記

上下層共に平均長軸長 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が適当であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では該メタル粉が超常磁性となり電磁変換特性が著しく低下し、 $0.4 \mu\text{m}$ を超えると該メタル粒子が多磁区となり電磁変換特性が低下する。従って、多重構造の磁気記録媒体の意図する磁気特性を確保するには平均長軸長 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の針状微粒子であるのがよい。ここで、粒子サイズが小さくなる程、磁性塗料での分散性が困難になることや、前記下層は記録波長が前記上層と比べて長いため、粒子サイズも上層より大きいサイズを使用することが望ましい。

【0042】

前記メタル粉の比表面積 (BET) は $25 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ が適当であり、より好ましくは $40 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではテープ化時の樹脂との相溶性が悪くなって電磁変換特性が低下する。また、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えるとテープ化時に分散不良を起こしてやはり電磁変換特性が低下する。

【0043】

前記メタル磁性粉の結晶子は $50 \sim 250 \text{ \AA}$ が適当であり、より好ましくは $100 \sim 200 \text{ \AA}$ である。 50 \AA 未満では磁性粉が超常磁性となり電磁変換特性が著しく低下し、 250 \AA を超えるとノイズが増大して電磁変換特性が低下する。

【0044】

ここで、上層磁性粉としては、ビデオ特性での高出力を得るためや、長期間の保存に耐える耐候性を確保するため、Co を含有することが望ましい。Co 含有量が 3 at. % 未満ではこのような作用効果を十分に得られないことがある。従って、前記上層の前記磁性粉中に含有される Co 量は、3 at. % \sim 50 at. %、より好ましくは 5 \sim 40 at. %、更に好ましくは 5 \sim 35 at. % であることが好ましい。ここで、at. % は原子数の百分率である。

【0045】

メタル磁性粉に含有する元素として、Al は、前記針状の微細粉の分散性 (焼結防止性) の改善及び還元時の粒子の形状保持に顕著な効果を有する。Al が 0.1 at. % 未満ではこのような効果を発揮することは難しく、20 at. % を超えるような多量の含有量では前記飽和磁化 σ_s が低下し、磁気特性が劣化する

ようになるので、0.1～20 at. %の範囲、好ましくは1～15 at. %、更に好ましくは5～10 at. %の範囲で含有させることがよい。なお、この含有量はA1が化合物（酸化物）として含有されている場合、化合物の量ではなく化合物中のA1元素の含有量を言う。

【0046】

同様に磁性粉にはYを含む（もしくはその他の希土類元素）ことで、塗料の分散性が向上し、ビデオ出力がより向上する。Yは、該メタル粉の焼結防止ひいては分散性の改善に有効に作用する。その含有量が0.1 at. %未満ではその効果が小さくて焼結し易くなり、10 at. %を超えると該元素の酸化物の量が多くなって前記飽和磁化 σ_s が小さくなり、前記第二磁性層（上層）用のメタル磁性粉として不適當なものとなる。また塗料の分散性に効果がある範囲は、0.5～5.0 at. %である。希土類元素としては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Gd等が挙げられ、これらが複合して含有する場合にもその総量を0.1～10 at. %とする。なお、この含有量はこれらの元素が化合物として含有されている場合、化合物の量ではなく化合物中の当該元素の含有量を言う。

【0047】

その他については、上層及び下層の前記磁性粉に添加されるその他の元素としては、従来公知のものが使用できる。

【0048】

その他、本発明に基づく磁気記録媒体において、磁性層に混入される前記強磁性粉末以外の組成物である結合剤、研磨剤、帯電防止剤、防錆剤、或いは磁性塗料を調製するのに使用される溶剤、非磁性支持体等は従来公知のものがいずれも適応可能であり何ら限定されない。

【0049】

非磁性支持体の素材としては、一般に磁気記録媒体に使用されるものを使用することができ、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチ

レート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂、ポリカーボネイト、ポリイミド、ポリアミドイミド、その他のプラスチック、アルミニウム、銅等の金属、アルミニウム合金、チタン合金等の軽合金、セラミックス、単結晶シリコン等である。

【0050】

前記磁性層に用いる結合剤としては、いずれも公知の材料が使用できる。例えば、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸-塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル-スチレン共重合体、熱可塑性ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ弗化ビニル、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸共重合体、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂又はこれらの混合物などが挙げられる。

【0051】

また特に、柔軟性を付与するとされているポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等、剛性を付与するとされているセルロース誘導体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が望ましい。これらの結合剤は、イソシアネート化合物を架橋させることにより耐久性を向上させたり、或いは、適当な極性基を導入させたものであってもよい。

【0052】

潤滑剤としては、従来公知のものがいずれも使用できる。例えば、高級脂肪酸エステル、シリコンオイル、脂肪酸変性シリコン、弗素含有シリコン、又はその他の弗素系潤滑剤、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル燐酸エステル及び金属塩、ポリフェニルエーテル、弗化アルキルエーテル、アルキルカルボン

酸アミン塩及び弗化アルキルカルボン酸アミン塩等のアミン系潤滑剤、並びに炭素数12～24のアルコール類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい）、炭素数12～24の高級脂肪酸などが使用できる。

【0053】

また、上記高級脂肪酸エステル成分としては、炭素数12～32の高級脂肪エステル類（それぞれ不飽和を含んでも分岐していてもよい）であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、オレイン酸、エイコ酸、エライジン酸、ヘベン酸、リノール酸、リノレイン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル等がある。

【0054】

具体的な化合物名としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、ステアリン酸ヘプチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸イソオクチル、パルミチン酸ブチル等が挙げられる。また潤滑剤は、複数の潤滑剤と混合してもかまわない。

【0055】

帯電防止剤としては、先述のカーボンブラックの他に、天然界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等の公知の帯電防止剤が使用可能である。

【0056】

本発明においては公知のカップリング剤を使用しても構わない。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。ここで、当該磁性粉100重量部に対するカップリング剤の添加量は、0.05～10.00重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5.00重量部である。

【0057】

シランカップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン化合物や β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン化合物や γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメキシシランなどのアミノシラン化合物や γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン化合物などが好適に用いることができる。

【0058】

チタネート系カップリング剤としては、テトラ- n -ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、ビス[2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート][2-[(2-アミノエチル)アミノ]エタノレート-0](2-プロパノレート)チタニウム、トリス(イソオクタデカノエート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジトリデシルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、ビス(ジオクチルホスファイト-0")テトラキス(2-プロパノレート)ジハイドロゼンチタネート、トリス(ジオクチルホスファイト-0") (2-プロパノレート)チタニウム、ビス(ジオクチルホスファイト-0") [1,2-エタンジオレート(2-)-0,0']チタニウム、トリス(ドデシルベンゼンスルフォネート-0)(2-プロパノレート)チタニウム、テトラキス[2,2-ビス[(2-プロペニルオキシ)メチル]-1-ブタノレートチタネート等が挙げられる。

【0059】

具体的な商品名としては、例えば、味の素社製のプレニアクトKR TTS、KR 46B、KR 55、KR 41B、KR 38S、KR 138S、KR 238S、338X、KR 12、KR 44、KR 9SA、KR 34S等が好適に用いることができる。

【0060】

アルミニウム系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられ、具体的な商品名としては、味の素社製のプレニアクトAL-M等が好適に用いることができる。

【0061】

本発明では、より耐久性を持たせるため平均官能基数 2 以上のイソシアネート系硬化剤を含む構成としてもよい。即ち、ポリイソシアネートのポリメリック体やポリイソシアネートのポリオールアダクトは、いずれも本発明において好適に使用できる。上記の中でも、ジイソシアネートの三量体である環状の骨格を有するイソシアヌレートはより反応性に富む硬化剤であり、耐久性向上については効果的である。

【0062】

また、イソシアネート硬化剤としては、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートが挙げられ、これらと活性水素化合物との付加体が好ましい。

【0063】

芳香族ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート (TDI)、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 4-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、p-フェニルジイソシアネート、m-フェニルジイソシアネート、1, 5-ナフチルジイソシアネート等を挙げることができる。

【0064】

また、脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 等を挙げることができる。

【0065】

さらに、これらと付加体を形成する活性水素化合物としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等があり、平均分子量は、100～5000の範囲のものが好ましい。

【0066】

硬化剤の添加量としては、バインダー樹脂の重量比で 0～20 重量部が一般的であり、好ましくは 0～10 重量部である。ここで、理論上は、ポリウレタン樹

脂組成物（若しくは結着剤樹脂組成物）中の活性水素と当量のイソシアネート量となる硬化剤重量で、十分な添加量となる。しかしながら実際の製造上では、水分などにより硬化剤成分のイソシアネートが反応してしまうため、活性水素と当量のイソシアネート量では、不十分である場合が多く、このため活性水素当量より10%～50%過剰量の硬化剤を添加するのが効果的である。

【0067】

さらに、ポリイソシアネートからなる硬化剤を使用した場合、磁性塗料をコーティング後、40℃～80℃の温度で数時間硬化反応を促進させることにより、より強い接着性が得られる。

【0068】

また、磁性塗料を調製するための溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸エチルモノエチルエーテル等のエステル系溶媒、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素系溶媒、メチレンクロリド、エチレンクロリド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素含有系溶媒が挙げられる。また、その他にも従来公知の有機溶媒を使用することができる。

【0069】

磁性塗料を調製する方法としては、いずれも公知の方法が利用できる。例えば、ロールミル、ボールミル、サンドミル、トロンミル、高速ストーンミル、バスケットミル、ディスパー、ホモミキサー、ニーダー、連続ニーダー、エクストルーダー、ホモジナイザー及び超音波分散機等を用いることができる。

【0070】

本発明に基づく磁気記録媒体において、非磁性支持体の磁性層側と反対の面に、非磁性のバックコート層を設けてもよい。バックコート層の厚みは0.3～1.0 μm であり、公知のものが利用できる。

【0071】

磁性塗料の塗布では、非磁性支持体上に直接行う前に、接着剤層等の下塗り層

や、非磁性支持体上に、コロナ放電処理や電子線照射処理等の前処理を施しても構わない。

【0072】

非磁性支持体上への塗布の方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押し出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、グラビアコート、トランスファーロールコート、キャストコート等の方法を挙げることができ、これら以外の方法も使用でき、さらに、押し出しコートによる同時重層塗布でもよい。

【0073】

ここで、場合によっては、接着強度を上げる等の理由で、非磁性支持体と前記第一磁性層（下層）との間に、先述した公知の結合剤を主成分とする層（下塗り層）を設けても構わない。

【0074】

（実施形態例）

以下、本発明の具体的な実施形態例について説明するが、本発明はこの実施形態例に限定されるものではない。

【0075】

<磁性層の作製>

下記に示した組成に基づき、各磁性層を構成する各塗料を調製した。

【0076】

<上層磁性層塗料の作製>

メタル磁性粉 100重量部

平均長軸長 : 0.15 μm

比表面積 : BET法で60 m^2/g

保磁力 H_c : 125 (kA/m)

飽和磁化 σ_s : 120 (Am^2/kg)

塩化ビニル系共重合体 15重量部

（日本ゼオン社製、商品名：MR-110）

ポリエステルポリウレタン樹脂 5 重量部

(イソフタル酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール－MD I 系ポリウレタン 分子量 2 5 0 0 0、極性基＝S O₃N a＝0. 2 w t % 含有)

研磨剤 変量

(詳細は下記表 1 に記載。)

大粒径カーボンブラック 変量

(詳細は下記表 1 に記載。)

カーボンブラック 1 重量部

(キャボット社製、商品名：B P－L)

ポリイソシアネート 4 重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート L。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

ミリスチン酸 1 重量部

ステアリン酸ブチル 1 重量部

メチルエチルケトン 8 0 重量部

メチルイソブチルケトン 8 0 重量部

トルエン 8 0 重量部

上述した上層磁性塗料組成を三本ロールで混練した後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート 4 重量部、ミリスチン酸 1 重量部を加え、1 μ m の平均口径を有するフィルターで濾過し、上層磁性塗料液とした。

【0 0 7 7】

<下層磁性層塗料の作製>

メタル磁性粉 1 0 0 重量部

平均長軸長 : 0. 2 5 μ m

比表面積 : B E T 法で 6 0 m²/g

保磁力 H_c : 1 2 0 (k A/m)

飽和磁化 σ_s : 1 1 0 (A m²/k g)

塩化ビニル系共重合体 1 5 重量部

(日本ゼオン社製、商品名：MR-110)

ポリエステルポリウレタン樹脂 5重量部

(イソフタル酸／テレフタル酸／ネオペンチルグリコール-MDI系ポリウレタン 分子量 25000、極性基 = SO_3Na = 0.2 wt % 含有)

研磨剤 変量

(詳細は下記表 1 に記載。)

カーボンブラック 変量

(詳細は下記表 1 に記載。)

ポリイソシアネート 4重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネート L。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

ミリスチン酸 1重量部

ステアリン酸ブチル 1重量部

メチルエチルケトン 80重量部

メチルイソブチルケトン 80重量部

トルエン 80重量部

上述した下層磁性塗料組成を連続ニーダーで混練した後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート 4重量部、ミリスチン酸 1重量部を加え、 $1\mu\text{m}$ の平均口径を有するフィルターで濾過し、下層磁性塗料液とした。

【0078】

また、以下に示す組成でバックコート塗料を作製した。

【0079】

<バックコート用非磁性塗料の作製>

カーボンブラック 100重量部

(平均粒子径 20nm)

カーボンブラック 5重量部

(平均粒子径 350nm)

ポリウレタン樹脂 25重量部

(ポリカーボネートポリオール／ネオペンチルグリコール HDI 系ポリウレ

タン、分子量 35000、N-メチルジエタノールアミン=0.2wt%含有)

ニトロセルロース 15重量部

(旭化成社製、商品名：NC-1/2H)

ポリイソシアネート 20重量部

(日本ポリウレタン社製、商品名：コロネートL。但し、ポリイソシアネートは塗布直前に混合した。)

メチルエチルケトン 180重量部

メチルイソブチルケトン 180重量部

トルエン 180重量部

上述した非磁性塗料組成を三本ロールにて混練後、サンドミルを用いて分散し、ポリイソシアネート20重量部を加え、1 μ mの平均口径を有するフィルターで濾過し、バックコート用非磁性塗料液とした。

【0080】

上記に作製した各磁性塗料液を厚さが10 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに、それぞれ表-1に示した上下層の厚み構成となるように磁性層2層を同時塗布し、乾燥及びカレンダー処理後、硬化した。次に、上記に作製したバックコート用非磁性塗料を、上記のポリエチレンテレフタレートフィルムの磁性面と反対の面側に0.8 μ mの厚みで塗布、乾燥し、得られた幅広の磁性フィルムを1/2インチ幅に裁断してビデオテープを作製した。また、これをソニー製HDCAM用のカセットに組込み、実施形態例1~39及び比較例1~6のカセットテープを作製した。

【0081】

<測定方法>

(電磁変換特性の測定)

HDCAMカセットに組み込んでなる上記サンプルを、SONY社製HDCAMビデオレコーダー(HDW-500)でデジタルのビデオ信号46.98MHzとアナログオーディオ信号1kHzでの出力を測定し、実施形態例-1を0dBとして示した。

【 0 0 8 2 】

ここで、電磁変換特性の測定において、規準としたテープより -0.5 dB 以下では特性上劣るものと判断でき、 -2.0 dB 以下では、各種のフォーマットでの規格を満足しないと判断できる。

【 0 0 8 3 】

(スチル耐久性の測定)

HDCAMカセットに組み込んでなる上記サンプルを、SONY社製HDCAMビデオレコーダー (HDW-500) において、 5°C 、 $15\% \text{ RH}$ の環境においてスチルモードで100分間走行させ、テープ表面、エッジ部を目視で観察し以下の規準で評価した。

【 0 0 8 4 】

- ；100分間完走し、テープエッジにダメージがないもの
- △；100分間完走するものの、チャンネルコンディションエラーの発生が見られるもの
- ×；100分間走行しないもの。

【 0 0 8 5 】

(耐久性測定)

SONY社製HDCAMビデオレコーダー (HDW-2000) で、100時間分の記録再生を行い、ビデオ信号の出力波形を測定し、以下の規準で評価した。

【 0 0 8 6 】

- ；ビデオ信号で出力の劣化がないもの
- △；出力が劣化するものの、回復するもの、若しくは -2.0 dB 以内であるもの
- ×；ヘッドクロッグの発生したもの。

【 0 0 8 7 】

(ヘッドウエア量の測定)

SONY社製デジタルベータカムビデオレコーダー (DVW-500) で、100時間分の記録再生を行い、ヘッド突き出し量の減少量の平均値を測定した。

【 0 0 8 8 】

初期突き出し量：33 μ m 前後のヘッドを使用した。

【 0 0 8 9 】

○；100時間走行後のヘッド磨耗量が1 μ m 以下

△；100時間走行後のヘッド磨耗量が1 μ m 以上1.5 μ m 以下

×；100時間走行後のヘッド磨耗量が1.5 μ m 以上

尚、ヘッドウエアが100時間1.5 μ m 以上ではヘッド交換までのメーカー保証時間を満足できないため、NG とする。

【 0 0 9 0 】

(電気抵抗の測定)

1 / 2 インチのテープの磁性面にDC 100 Vを印加し、超絶縁抵抗計により測定した。尚、 5×10^{12} 以上の場合、電気抵抗が高すぎることから、静電気を帯びやすく、また、低温・低湿度でVTR走行系にハリツキを生じることがあり、実使用上はNGである。

【 0 0 9 1 】

結果を表1～表3に示す。

【 0 0 9 2 】

【表1】

| | 上層磁性層結合剤組成 | | | | | 下層磁性層結合剤組成 | | | | | 特性 | | | |
|--------|------------|-----|----------|-----|------------|------------|-----|----------|---------|------------|---------|------|------|--------|
| | C.B. | 添加量 | 初層剤 | 添加量 | 厚み | C.B. | 添加量 | 初層剤 | 添加量 | 厚み | ヒデオ電特 | 感度 | 材料 | 耐久性 |
| | (粒子径 nm) | 重量部 | (粒子径 nm) | 重量部 | (μ m) | (粒子径 nm) | 重量部 | (粒子径 nm) | 重量部 | (μ m) | 4698MHz | C/N | 1kHz | 50°C/7 |
| 実施形態例1 | A(250) | 1 | ③(0.25) | 5 | 0.5 | ①(18) | 3 | ③(0.25) | 5 | 2.5 | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ②(20) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例3 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ③(23) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例4 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ④(24) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例5 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ⑤(75) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例6 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ⑥(80) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | -0.1 | +0.0 | ○ | ○ |
| 実施形態例7 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ⑦(85) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | -0.2 | -0.1 | ○ | ○ |
| 実施形態例8 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ⑧(85) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | -0.2 | -0.1 | ○ | ○ |
| 比較例1 | A(250) | 1 | ③(0.25) | 5 | 0.5 | なし | なし | なし | ③(0.25) | 5 | +0.0 | +0.0 | △ | ○ |
| 比較例2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ①(18) | 3 | なし | ↑ | ↑ | +0.0 | +0.0 | △ | ○ |
| 比較例3 | なし | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ③(0.25) | 5 | ↑ | +0.8 | +0.4 | △ | ○ |
| 比較例4 | A(250) | 1 | なし | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 測定不能 | | | △ |
| 比較例5 | ↑ | ↑ | ③(0.25) | 5 | 3 | 下層なし(上層貼着) | | | | | +0.0 | +0.0 | ○ | ○ |
| 比較例6 | 上層なし(下層貼着) | | | | | ①(18) | 3 | ③(0.25) | 5 | 3 | -2.0 | -1.0 | △ | ○ |

大粒径カーボン

A サーマルカーボンブラックN990 (米国 Engineered Carbons Inc. 製粒子径 250)

B Cancarb MT (カナダ Cancarb 社製、平均粒径 280nm)

C Sevacarb MT-CI (コロンビアンカーボン社製、粒子径 300nm)

D Sevacarb MT (コロンビアンカーボン社製、粒子径 350nm)

初層剤

① HIT-80 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.1 μ m、モース硬度 9)② HIT-60A (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.2 μ m、モース硬度 9)③ HIT-50 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.25 μ m、モース硬度 9)④ AKP-30 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.4 μ m、モース硬度 9)⑤ AKP-20 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.5 μ m、モース硬度 9)⑥ AKP-15 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.7 μ m、モース硬度 9)⑦ KRI-380 (チタン工業社製、ルチル型酸化チタン、平均粒径 0.38 μ m、モース硬度 6)⑧ KA-10 (チタン工業社製、 γ -セ型酸化チタン、平均粒径 0.39 μ m、モース硬度 6)

小粒径カーボン

イ 9H SAF-HS (東海カーボン社製、粒径 18nm、BET値 142m²/g、DBP吸油量 130ml/100g)ロ SC (コンダクテック CONDUCTEX社製、粒径 20nm、BET値 220.0m²/g、DBP吸油量 115.0ml/100g)ハ ラーベン 1255 (コロンビアンカーボン社製、粒径 23nm、BET値 125.0m²/g、DBP吸油量 58.0ml/100g)ニ ブラックパールズ (BLACK PEARLS) (キャボット社製、粒径 24nm、BET値 250.0m²/g、DBP吸油量 60.0ml/100g)ホ #80 (旭カーボン社製、粒径 23nm、BET値 117.0m²/g、DBP吸油量 113.0ml/100g)ヘ #35 (旭カーボン社製、粒径 28nm、BET値 24m²/g、DBP吸油量 50ml/100g)ト #50 (旭カーボン社製、粒径 80nm、BET値 23m²/g、DBP吸油量 63ml/100g)チ #50H (旭カーボン社製、粒径 85nm、BET値 20m²/g、DBP吸油量 80ml/100g)

【0093】

【表 2】

| | 上層磁性層結合剤組成 | | | | | 下層磁性層結合剤組成 | | | | | テープ特性 | | | |
|----------|------------|-----|----------|------------|-------|------------|----------|------------|----------|------|----------|------------|---------|---------|
| | C B | 添加量 | 研削剤 | 厚み | C B | 添加量 | 研削剤 | 厚み | C B | 添加量 | 研削剤 | 厚み | 抵抗 | 電圧抵抗 |
| | (粒子径 nm) | 重量部 | (粒子径 nm) | (μ m) | | 重量部 | (粒子径 nm) | (μ m) | | 重量部 | (粒子径 nm) | (μ m) | | |
| 実施形態例 9 | B(280) | 1 | ③(0.25) | 0.5 | 1(18) | 3 | ③(0.25) | 2.5 | 46.98MHz | -0.1 | -0.1 | 0 | 2.2E+10 | 2.2E+10 |
| 実施形態例 10 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1(20) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 4.0E+09 | 4.0E+09 |
| 実施形態例 11 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1(23) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.4E+10 | 2.4E+10 |
| 実施形態例 12 | Q(300) | ↑ | ↑ | ↑ | 2(23) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1.8E+10 | 1.8E+10 |
| 実施形態例 13 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1(24) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.8E+10 | 2.8E+10 |
| 実施形態例 14 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1(78) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 4.7E+10 | 4.7E+10 |
| 実施形態例 15 | D(350) | ↑ | ↑ | ↑ | 1(80) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 5.7E+10 | 5.7E+10 |
| 実施形態例 16 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1(85) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 8.8E+10 | 8.8E+10 |
| 実施形態例 17 | B(280) | 0.5 | ③(0.25) | 5 | 2(23) | 3 | ③(0.25) | 5 | 46.98MHz | -0.1 | -0.1 | 0 | 2.2E+10 | 2.2E+10 |
| 実施形態例 18 | ↑ | 2 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 4.0E+09 | 4.0E+09 |
| 実施形態例 19 | ↑ | ↑ | ①(0.1) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.4E+10 | 2.4E+10 |
| 実施形態例 20 | ↑ | ↑ | ②(0.2) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 1.8E+10 | 1.8E+10 |
| 実施形態例 21 | ↑ | ↑ | ④(0.4) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 3.4E+10 | 3.4E+10 |
| 実施形態例 22 | ↑ | ↑ | ⑤(0.5) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 3.6E+10 | 3.6E+10 |
| 実施形態例 23 | ↑ | ↑ | ⑥(0.7) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 3.5E+10 | 3.5E+10 |
| 実施形態例 24 | ↑ | ↑ | ③(0.25) | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 4.1E+10 | 4.1E+10 |
| 実施形態例 25 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 2.2E+10 | 2.2E+10 |
| 実施形態例 26 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 4.0E+09 | 4.0E+09 |
| 実施形態例 27 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 3.4E+10 | 3.4E+10 |
| 実施形態例 28 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 3.6E+10 | 3.6E+10 |

大粒径カーボン

- A サーマルカーボンブラック N990 (米国 Engineered Carbons Inc. 製、粒子径 250)
 B Cancarb MT (カナダ Cancarb 社製、平均粒径 280nm)
 C Sevacarb MT-CI (コロムビアカーボン社製、粒子径 300nm)
 D Sevacarb MT (コロムビアカーボン社製、粒子径 350nm)

研削剤

- ① HTT-80 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.1 μ m、モース硬度 9)
 ② HTT-60A (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.2 μ m、モース硬度 9)
 ③ HTT-50 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.25 μ m、モース硬度 9)
 ④ AKP-30 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.4 μ m、モース硬度 9)
 ⑤ AKP-20 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.5 μ m、モース硬度 9)
 ⑥ AKP-15 (住友化学社製、 α -アルミナ、平均粒径 0.7 μ m、モース硬度 9)
 ⑦ IQR-380 (サタン工業社製、ルチル系酸化チタン、平均粒径 0.38 μ m、モース硬度 6)
 ⑧ KA-10 (サタン工業社製、 α -セピ型酸化チタン、平均粒径 0.39 μ m、モース硬度 6)

小粒径カーボン

- イ 9H SAP-HS (東海カーボン社製、粒径 18nm、BET 値 142m²/g、DBP 吸油量 130ml/100g)
 ロ SC (コングテック (CONDUCTEX) 社製、粒径 20nm、BET 値 220.0m²/g、DBP 吸油量 115.0ml/100g)
 ハ ラーベン 1255 (コロムビアカーボン社製、粒径 23nm、BET 値 125.0m²/g、DBP 吸油量 58.0ml/100g)
 ニ ブラックパールズ (BLACK PEARLS) (キャボット社製、粒径 24nm、BET 値 250.0m²/g、DBP 吸油量 60.0ml/100g)
 ホ #80 (旭カーボン社製、粒径 23nm、BET 値 117.0m²/g、DBP 吸油量 113.0ml/100g)
 ヘ #35 (旭カーボン社製、粒径 78nm、BET 値 24m²/g、DBP 吸油量 60ml/100g)
 ト #50 (旭カーボン社製、粒径 80nm、BET 値 23m²/g、DBP 吸油量 63ml/100g)
 チ #50H (旭カーボン社製、粒径 85nm、BET 値 20m²/g、DBP 吸油量 80ml/100g)

【0094】

比較例 1 は、下層磁性層にカーボンブラックを含有しない場合であり、この場合、電気抵抗が高すぎて、ハリツキの問題があり、実使用には向かないことがわかる。

【0096】

また、比較例 2 は、下層磁性層に研磨剤を含有しない場合あり、この場合、テープのエッジ部（端面）からの磁性層の脱離による粉落ちが発生し、スチル耐久性が悪い。

【0097】

比較例 3 は、上層磁性層に MT カーボンを含有しない場合であり、表面に大きな突起となる大粒径カーボンがないことから、スチル走行での摩擦が上昇し、エラーレートも悪化する。

【0098】

比較例 4 は上層磁性層に研磨剤がない場合であるが、この場合、電磁変換特性を測定するような短時間で、ヘッドグロックを生じ、テープとしては使用不可能である。

【0099】

比較例 5 は上層磁性層単層を $3.0 \mu\text{m}$ に塗布した場合であり、デジタルビデオの特性は満足するものの、アナログオーディオの感度（1K）に出力が低く、アナログ VTR フォーマットでは使用が難しい。

【0100】

比較例 6 は下層磁性層単層を $3.0 \mu\text{m}$ に塗布した場合であり、比較例 5 とは逆に、デジタルビデオの特性を満足せず、耐久性も悪いことがわかる。

【0101】

これに対して、実施形態例 1 ～実施形態例 8 では、本発明の構成に従う実施形態例であり、特に下層磁性層のカーボン粒子径を変化させた結果である。これらに、いずれも比較例よりも良好な結果が得られており、本発明を支持している。また、下層磁性層のカーボンブラックの粒子径は 80 nm 以上ではアナログオーディオが悪化する傾向が見られ、このことから、下層磁性層に含有するカーボンブラックの粒子径は 80 nm 以下であることが望ましい。

【0102】

表-2の実施形態例-9～実施形態例-16では各種のカーボンプラックの組み合わせを試した結果であり、いずれも、本発明を支持した結果が得られている。

【0103】

実施形態例-17では、上層磁性層に添加するMTカーボンの量を0.5重量部とした場合であるが、大粒径のカーボン量が減ること、ヘッドとテープとのスペーシングによる電磁変換特性のロスが少なくなることから、ビデオ特性が向上している。

【0104】

実施形態例-18では、上層磁性層に添加するMTカーボンの量を2重量部とした場合であるが、大粒径のカーボン量が増えること、スペーシングによる電磁変換特性のロスが大きくなることがわかる。

【0105】

実施形態例-19～実施形態例-23では、上層磁性層の厚みと研磨剤の粒径の関係を確認した結果であり、上層厚みの半分以下の粒子径の研磨剤では、実施形態例-19実施形態例-20のようにスチル耐久性が悪化する傾向が見られる。一方、上層厚より大きな粒径の研磨剤を使用した場合、実施形態例-23のようにヘッドウェアが大きくなる。このことから、上層研磨剤の粒子径は、好ましくは、上層厚の半分から上層厚同等の大きさであることが望ましい。

【0106】

実施形態例-24～実施形態例-28では、下層磁性層に含有する研磨剤の粒子径を変化させた例であるが、下層磁性層については、いずれも使用可能で、良好な結果が得られることがわかる。

【0107】

表-3に示した実施形態例-29～実施形態例-33では、上層厚を変化させた例である。実施形態例-29のように上層0.1 μm では下層の表面素地の影響により磁性面の粗度が悪化する傾向が見られる。これは、上層と下層の界面のバラツキなどによるものと推定される。また、実施形態例-33のように上層が

1.5 μm と厚い場合、上層単層の特性に近づくことから、オーディオの特性が悪くなる傾向が見られる。このことから、上層厚は0.2～1.0 μm がより効果的であることがわかる。

【0108】

実施形態例－34～実施形態例－39では、モース硬度6の酸化チタンを使用した場合であり、上層のみ酸化チタンを使用した実施形態例－34、実施形態例－35、下層のみを酸化チタンを使用した実施形態例－36、実施形態例－37、及び上層下層ともに酸化チタンを使用した実施形態例－38、実施形態例－39のいずれも、良好な結果が得られている。このなかでも、酸化チタンでもルチル型の結晶構造をもつ酸化チタンが、スチル耐久性を含めてより効果的であることがわかる。

【0109】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、第一磁性層（下層）と第二磁性層（上層）に含有するカーボンブラックならびに研磨剤を特定することで、デジタル記録のフォーマットを満足し、かつ、アナログオーディオのような深層記録の特性も同時に向上させることができる。

【0110】

即ち、放送局用・業務用VTRなどのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができかつ耐久性、スチル特性、電磁変換特性を向上させることができる磁気記録媒体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

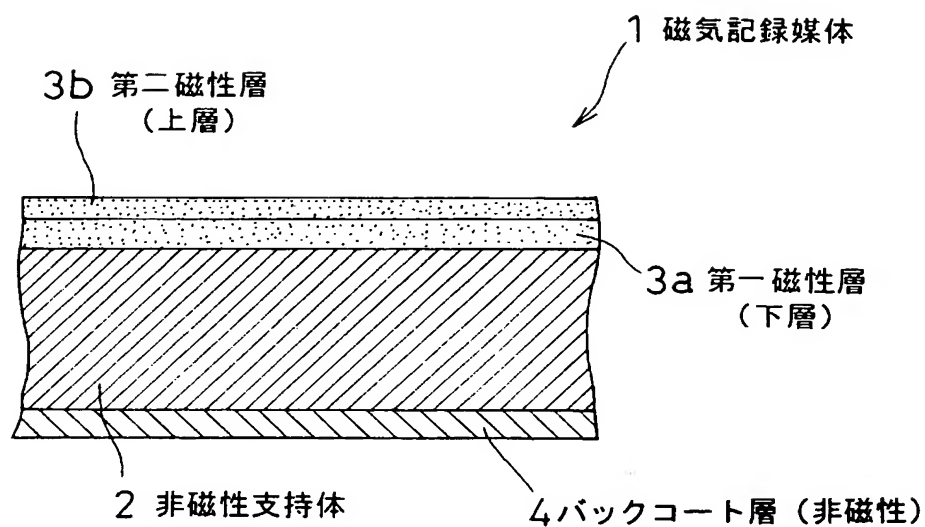
本発明の実施の形態による磁気記録媒体の概略断面図。

【符号の説明】

1…磁気記録媒体、2…非磁性支持体、3a…第一磁性層（下層）、
3b…第二磁性層（上層）、4…バックコート層。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 業務用 VTR などのようにデジタル信号とアナログ信号の両方を記録することができ、かつ耐久性と電磁変換特性の向上を図ることができる磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体 2 上に第一磁性層 3 a、第二磁性層 3 b の順に塗布してなる重層の磁気記録層を有してなる磁気記録媒体 1 であって、前記第一磁性層 3 a は平均粒径 80 nm 以下のカーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有し、前記第二磁性層 3 b は平均粒径 200 nm～400 nm の MT カーボンブラックおよびモース硬度 6 以上の研磨剤を含有し、前記第一磁性層厚を t_1 、第二磁性層厚を t_2 、研磨剤の粒子径を r とした場合、 $t_1 \leq t_2$ であるとき、 $0.5 \times t_2 \leq r \leq t_2$ に構成する。

【選択図】 図 1

;



特願 2 0 0 2 - 3 6 7 8 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社